

(54) SENSITIVE RECORDING UNIT
(11) JP-B-42-20144
(43) Publication Date: October 7, 1967
(19) JP
(21) Appln. No. 40-21664
(22) Filing Date: April 14, 1965
(71) Applicant: THE NATIONAL CASH REGISTER COMPANY
(72) Inventor: Robert Erwin Miller et al.

CLAIM

A pressure-sensitive recording unit comprising a sheet material for supporting colored-mark-forming components that are adjacently placed in parallel but individually separated from one another, and a pressure-releasable liquid solvent for at least one of said colored-mark-forming components, characterized in that said sheet material supports a color-producing material as the colored-mark-forming component and a polymer material that is reactive to said color-producing material, and both of said materials are soluble in the pressure-releasable liquid solvent.

感應記録ユニット

特願 昭 40-21664
 出願日 昭 40.4.14
 優先権主張 1964.8.27 (アメリカ国)
 392404
 発明者 ロバート・アーウィン・ミラー
 アメリカ合衆国オハイオ州ディトン・ロツクウェル・コート2319
 ポール・スバーガー・フイリップス・ジュニア
 アメリカ合衆国オハイオ州ディトン・スイゲート・ロード2800
 ザ・ナショナル・キャッショウ・レジスター・コンパニー
 アメリカ合衆国オハイオ州ディトン9・メイン・アンド・ケイ・ストリーツ
 代表者 エム・トマス・マーレイ
 代理人 弁理士 浅村成久 外3名

図面の簡単な説明

図面の第1図は「一対」系の構成の概略図であり、第1a図は転写系の断面図であり、第2図は各種ユニットの断面図である。

発明の詳細な説明

本発明は改良された感圧記録材料に関するものである。さらに詳しくは、本発明は、印形成性成分が、これら成分に対する隔離された共通溶剤の微小滴の選択的放出と同時に、該共通溶剤の放出部分に溶解することによつて、上記成分間の印形成性接触がなされる印形成系であつて、しかもその印形成性成分の1つが加圧前の元の印形成記録材料中に存在する重合体である新しい印形成性系に関するものである。

本発明を実施することによつて形成される印に関して、本明細書にて使用する「色」なる語は、本発明の属する技術分野において標準的に用いられる通りの特定の意味を有する。本発明によつてつくられる色は可視光線中で識別され得る必要はない。一例として、加圧によつて活性化するとき、自然光の下に人間の目には見えない印を生ずる記

録材料は紫外線による照射の下に人間の目に輝いて見え得る。同様に、生じた印は「彩色された」または「色体の」すなわち、人間の目によるではなくむしろ感受要素によつて見得るものであり得る。従つて、「彩色された」または「色体の」なる語は、可視光線を用いることなく、目によつてあるいは感受機構によつてその「色」を見ることのできる、シート上の周囲の領域からの、特殊の「印形成領域」における相違を意味するために広く用いられる。

従来、圧力裂開可能なマイクロカプセルの心あるいは核材料である液体溶剤中に溶質として一般には存在する発色体成分および保持シート材料上に粒子状で分布した不溶性固体の印形成性成分よりなり、しかもその両成分が互いに最も近い関係に配置されていて、カプセルに印形成の圧力を加えるとそのカプセルが裂開して液体に含まれた発色体成分を放出し、その結果としての印形成性成分の接触によつて加圧領域に印あるいは色が生ずる感應印形成性ユニットおよび系が提供されていた。従来のユニットおよび系は、もつとも実用された形態においては、クリスタルバイオレットラクトンのごとき発色体材料のマイクロカプセル化溶液を、隔離した液体小滴として、保持シートの下側に分布された状態で有し、しかも固体の粒状材料(即ちアタブルギット粘土(attapulgite clay))を隣接したシート上に上面被覆された状態で有していた。カプセルが裂開すると発色体材料の溶液がその近くのアタブルギット粒子に向つて移動してそれに吸収されて、その裂開のパターンに応じた印を生じた。従来の他の幾つかの系では、そのカプセルおよびそのアタブルギットが单一のシート上に配列されていた。

上述の従来ユニットおよび系は、その初期のものの以上の実質的進歩を示したけれども、経験によれば周囲の条件にその記録材料をさらすとしばしば、アタブルギット粒子の減感を生じた。そしてこの減感は粘土粒子の表面にある反応点が大気中の物質を吸収した結果、発色体材料との反応に必要なポテンシャルを失うかあるいはそれが低下することによつて生ずると信じられた。

本発明は大気感應性を有する従来の系よりも改善されしかも下記にその特徴が示されるご

とき追加的利点を有する感圧印形成の系を提供する。大ざつばに言えば、本発明の新しい印形成系はシート保持材料の上および／あるいは内部に未反応印形成性成分（そのうちの少くとも1つは重合体材料である）とその印形成性成分のそれそれが溶解しうる液体溶剤とを配置することよりなり、上記液体溶剤は、それが印形成性成分の少くとも1つから圧力裂開可能な障壁物によつて隔離されているような形態で存在し、加圧によつてはじめてその障壁物の破裂がその圧力パターンに対応して起り、その際圧力パターンに対応して上記の液体溶剤が放出され、それにより印形成性成分が反応性接触をうけて特色ある印を生ずる。

この印形成性成分は一般に発色体材料およびそれと反応して特色ある印（酸性の基によつて）を生ずる重合体材料よりなる。未反応状態の発色体材料は、うすい色調ならば許されうるけれども、好ましくは無色でしかも印形成性成分の重合体材料と反応性接触をすると色変化して強い特色ある色を生じうるものであるべきである。公知の色生成系の任意のものからの発色体材料と重合体材料との組合せが使用できるが、本発明はその発色体材料が塩基でしかもその補足の重合体材料が酸性である色形成系、即ちその色あるいは色の変化が発色体材料への重合体成分の酸性作用によつて生ずる色形成系に関して特別の有用性を有する。本発明には下文において上記の塩基一酸系につき記載されしかも例示されるであろう。

発色体基を有する適当な塩基性材料の例は、ジアリールフタライド、ロイカウルアミン、アシルウルアミン、 α , β -不飽和アリールケトン、塩基性モノアゾ染料、N(ローニトロフェニル)ローダミンBラクタムのこときローダミンBラクタム、ポリアリールカルビノールおよび8'メトキシベンゾイントリノスピロピラン（「8'メトキシBIPS」として表わされうる）である。各群の例示化合物は次の通りである。即ちジアリールフタライドとしては3,3-ビス(ロジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタライド（クリスタルバイオレットラクトン、本明細書中下文ではOVLと記される）および3,3-ビス(4-ジメチルアミノフェニル)フタライド（マラカイトグリーンラクトン、本明細書中下文ではMGLと記される）があり、ロイカウルアミンとしては米国特許第2828341号明細書（1958年3月25日特許）に記載のロイカウルアミンのN-ハロフェニル誘導体および米国特

許第2828342号明細書（1958年3月25日特許）に記載のロイカウルアミンのN-アルキルハロフェニル誘導体があり（上記特許番号を参照することにより、そこに記載のもの特にN-(2,5ジクロロフェニル)ロイカウルアミンを本発明中包含する）、アシルアウルアミンとしてはN-ベンゾイルアウルアミンおよびN-アセチルアウルアミンがあり、 α , β -不飽和アリールケトンとしてはジアニシリデンアセトン、ジベンジリデンアセトンおよびアニシリデンアセトンがあり、塩基性モノアゾ染料としてはp-ジメチルアミノアゾベンゼン- α -カルボン酸（メチルレッド）、4-アミノアゾベンゼン（オイルイエローAAB）および4-フェニルアゾ-1ナフチルアミンがあり、ローダミンBラクタムとしてはN-(p-ニトロフェニル)ローダミンBラクタム（本明細書中下文ではRBLと記される）があり、ポリアリールカルビノールとしてはビス(p-ジメチルアミノフェニル)メタノール（いわゆるミックラーヒドロール（Michler's Hydrol））、クリスタルバイオレットカルビノールおよびマラカイトグリーンカルビノールがあり、8'-メトキシBIPSとしては8'-メトキシベンゾイントリノスピロピラン、4,7,8'-トリメトキシベンゾイントリノスピロピランおよび6'-クロロ,8'-メトキシベンゾイントリノスピロピランがありさらにロジメチルアミノスチリールキノリンがある。

上記のごとき塩基一酸の色系では、選択される1つまたはそれ以上の重合体印形成性成分は塩基発色体化合物に比較して酸性でなければならず、しかもその発色体材料として反応して特色ある色形成あるいは色変化を生じるものでなければならない。さらに1つまたはそれ以上の重合体印形成性成分は少くとも1つの液体溶剤に対してその発色体材料と共通の溶解度を有すべきである。

本発明の範囲は、单一系では一万において1つあるいはそれ以上の発色体材料を利用することおよび他方では1つあるいはそれ以上の重合体印形成性成分を利用することを包含することが理解されるべきである。従つて、例えば2,1,3の発色体材料を同一あるいは異なる重合体材料とともに、およびその逆のやり方でも用いうる。

上述のごとく、その溶剤は加圧によつて放出される時まで微小滴中に物理的隔離の状態で維持される。こうしたことはいくつかの公知の方法のいずれによつてもなされうるが、好ましい隔離は、

例えば米国特許第2712507号(1955年7月7日特許)、第2730457号(1956年1月10日特許)、第2800457号(1957年7月23日特許)および2800458号明細書および米国レイツシュー特許第24899号明細書(1960年11月29日特許)に記載のごとき方法に従つて、マイクロカプセル中に溶剤小滴を別々にカプセル化することによつて維持される。極微のカプセルは、これらを保持シートの内部および/あるいは表面に隣接並置して多量に配置する時には、書写操作および印刷操作において普通に生ずる圧力のごとき圧力によつて、裂開可能である。

マイクロカプセルの壁材料として選択される1つあるいはそれ以上の特別な材料は圧力一裂開可能であることの他に、その壁材料が通常の貯蔵条件下では、印字の圧力を加えることによつてカプセルの内容物を放出するまでは、完全性を維持しているという意味で、そのカプセルの内容物およびその印形成性成分と非相容性でなくてはならぬ。

記録材料としての用途では、そのカプセルの大きさは一般に50ミクロンを超えてはならないが、好ましい上限は15ミクロンで、もつとも好ましくは5乃至10ミクロンである。

上記の特徴を有するいかなる重合体材料も本発明には有用である。広い概念を例示するため、下文において印形成性成分の1つとして塩基型の発色体を、また反応性の酸性重合体材料の代表例として、エノールーアルデヒド重合体、エノールーアセチレン重合体、マレイン酸-ロジン樹脂、部分的あるいは全面的に加水分解したステレン-無水マレイン酸共重合体、部分的あるいは全面的に加水分解したエチレン-無水マレイン酸共重合体、カルボキシポリエチレン(カルボポール(Carbopol)934)および全面的あるいは部分的に加水分解したビニルメチルエーテル-無水マレイン酸共重合体を取り上げて説明する。

有用であると知られているエノールーアルデヒド重合体の中には、一般にノボラツクと呼ばれるタイプのものがあり、これは普通の有機溶剤への溶解度が顕著であつてしかも交さ結合剤が存在しなければ恒久的に可融なものである。有用なエノール重合体材料のもう1つの群には、普通の有機溶剤に可溶でしかも交さ結合性材料で処理しなければ恒久的可融性を有するアルキルエノールーアセチレン樹脂がある。一般に本発明の実施

に有用なエノール系重合体材料はその重合体の不融性あるいは交さ結合を促進する傾向を有するメチロールのごとき基を含まずしかも遊離の水酸基を含有することを特徴とし、さらに有機溶剤に対する溶解性および水性媒質に対する相対的不溶性をも特徴とする。

レゾールはエージングによつて性質の変化を受けるけれども、それがなお可溶のままであれば用いられうる。

適当なエノール樹脂の選択に有用な実験室的方法は赤外線吸収パターンを測定することである。3200乃至3500cm⁻¹の範囲(これは遊離の水酸基を示す)の吸収を示し、しかも1600乃至1700cm⁻¹の範囲の吸収を有していないエノール系樹脂が適当であることが見出された。後者の吸収範囲は上記水酸基の減感を示すものであり、従つて、それはこのような基を発色体材料との反応に向きなものにしている。

本発明の実施に適するエノール-ホルムアルヒド重合体材料の製造法が「Industrial and Engineering Chemistry」43巻、134乃至141ページ(1951年1月号)に記載されていて、しかもその特別の重合体が米国特許第2052093号明細書(1936年8月25日特許)の実施例1に記載され、さらにエノール-アセチレン重合体の製造法が「Industrial and Engineering Chemistry」41巻73乃至77ページ(1949年1月号)に記載されている。

無水マレイン酸共重合体の製造法は文献中に記載されている。例えば、無水マレイン酸ビニル共重合が下記の刊公物に記載されている、即ちその刊公物とはケルビンE.シルドクネヒト(Calvin E. Schildknecht)著「ビニルおよび関連重合体(Vinyl and Related Polymers)」第二版1959年4月号発行(ジョン・ウイリー・アンド・サンズ社)である。65乃至68ページ(ステレン-無水マレイン酸共重合体)。628乃至630ページ(ビニルメチルエーテル-無水マレイン酸共重合体)および530乃至531ページ(エチレン-無水マレイン酸共重合体)を参照せよ。

選択される液体溶剤は印形成性成分を溶解しうるものであるべきである。その溶剤は揮発性でも不揮発性でもよく、しかも全面的あるいは部分的に揮発性である单一成分あるいは多成分溶剤も用

いられうる。上記の塩基性発色体-酸性重合体の印形成性成分とともに用いられる揮発性溶剤の例にはトルエン、石油留出物、パークロロエチレンおよびキシレンがある。不揮発性溶剤の例には高沸点石油留分および塩素化ジフェニル類がある。

充分な反応を起させるには選択される溶剤が一般には少くとも1%（重量基準で）、好ましくは2%以上の発色体材料および対応量の重合体材料を溶解しうるべきである。しかしながら好ましい系では、発色体材料を1つ残らず利用するため、即ち反応点で最大の彩色を保証するために、上記溶剤は過剰の重合体材料を溶解しうるべきである。

溶剤のもう1つの基準は、溶剤が印形成反応を妨げてはならぬことである。例えばその溶剤が存在すると印形成反応が妨げられるか印の強度が減少されうる、その場合には選択される溶剤は、印形成の接触を進行させるために印形成性成分を溶解して、それら成分の密な混合をもたらして後に反応点から上記溶剤を確実に除くのに充分な揮発性を有すべきである。

印形成反応では印形成性成分の溶解によつてもたらされる上記成分の本質的混合が必要であるから、印形成性成分の1つあるいはそれ以上を隔離された溶剤小滴中に溶解してよく、ただ必要なことは印形成反応に必須の成分の少くとも1つが小滴により溶解されずにあつて、加圧によつてはじめてその小滴が放出されることである。

有用な例としては、室温（20乃至25℃）で加圧により印を形成するように印形成性成分を選択する。しかしながら本発明は溶剤成分が室温付近の温度では液体でなく、高温でのみ液体であつてしかも溶液の形成に必要な条件を有する系を包含する。

系の成分を配置する保持物は单一あるいは2つのシートの集合よりなる。全成分を单一のシートに配置する場合、その記録材料は「独立（self-contained）」系と呼ばれる。印形成性成分を伴つてあるいは伴わずに溶剤が1つのシートから別のシートへ移動すべき場合にはその記録材料は「転写（transfer）」系と呼ばれる。（このような系は「一対（couplet）」系とも呼ばれ、その系では少くとも2つのシートが必要で、各シートが印形成反応に必須の1成分あるいはそれ以上の成分を包含する。）多量の彩色反応生成物が液状で1つのシート表面上に作られる場合、その生成物が第2のシートに移動して彩色印のごとき印を生ずる。

マイクロカプセルを用いる好ましい例では、マイクロカプセルが保持材料中にくまなく配置されているかその材料上に被覆されているあるいはその両方として存在する。カプセルを液体ビヒクル中で製造してそのまま分散させてあるものをシート材料に適用してもよく、あるいは所望ならばそのカプセルを分離した後重合体成分の溶液（例えば、水30グラムおよびポリビニルメチルエーテル無水マレイン酸の1%水溶液53グラム）に分散させて、その溶液と上記カプセルとの非相容性によりその両者が独立状態および物理的に本来の姿を保持している被覆組成物を形成し、その組成物をシート材料に適用してもよい。この組成物を保持材料上に膜として配置して乾燥すると、そのカプセルが裂開して含有液体を放出しやすいままの状態でそこに存在する。膜を形成する印形成性成分の分散媒体とマイクロカプセルとの非相容性にもとづく後者の方法では、溶液として製造された重合体材料の乾燥膜に直接分散されたカプセルを有する感應性のある記録被覆の製造方法が認められる。さらにもう1つは液状媒体中にそれに不溶の1つあるいはそれ以上の印形成性成分を分散させることおよび上記媒体中に不溶性マイクロカプセルを分散させることであつて、その結果として印形成系の全成分を1回の操作で保持シート上有りは内部に配置しうる。明らかにいくつもの成分を別々に適用しうる。

保持材料に関連した印形成系の成分の配置および物理的状態については下文でより詳細に論じられよう、そして特定の配置について図面で示される。

種々の成分のそれぞれの量は主としてその材料の性質およびその記録材料ユニットの構成によつて変わる。発色体材料について適量は、1連（本塗布では1連は25"×38"の紙500枚で全面積として3300平方フィートを意味する）につき0.3乃至0.75 ポンドで、好ましい量は1連につき0.5 ポンドであり、溶剤の適量は1連について1乃至3 ポンドであり、さらに重合体の適量は1連につき1乃至3 ポンドである。すべての場合、その上限は主として経済的理由の問題である。図面について：

第1図は印形成性成分により感應性が与えられた近接面を有するシートようなる「一対」系を極めて概略的に表していて、上側のシートの下表面が塩基性発色体成分の溶液を含有する圧力裂開可能なカプセルの被覆を有し、しかも酸成分が下側

シートの上表面上にあるフェノール重合体材料被覆であつて、針、タイプの文字あるいは他の圧力一書写手段を用いて「一対」に加えた印と同じの彩色印が得られる。

第1a図は針圧をうけている転写系の一部の極めて概略的断面図である。

第2図は独立記録シートユニット(V乃至XIII図)あるいは2枚の紙製シートよりなる「一対」ユニット(I乃至IV, X, XVおよびXV図)の一連の極めて概略的断面図を表していて、種々の成分に伴なう凡例に応じて変換しうる記号によつて区別された種々の成分の物理的配置を示している。これらの図は記号形式による印形成成分の配置を示していて、本発明の範囲である記録資料ようないくつかの構成を例示している。本発明の原理に属する他の構成も可能で、そのいくつかは下文の実施例で記載される。

第1図は一般に透視図による2枚のシートユニットを示し、それでは上側シートの下表面あるいはその表面近くに液体小滴を含有する多量微小な圧力裂開可能マイクロカプセルが塗布されている。第1a図に示されるごとく、印刷あるいは書写操作の資料を表す形状に従うカプセルの裂開によつてその小滴が放出される。放出された小滴液体は資料の形状を表すパターンで下側シートの上面にうつされ、その上面には受取つた液体と共に反応する材料が塗布されていて、その圧力パターンの形状に応じた顕著な彩色印が生ずる。図面では下側シート表面に重合体反応膜材料(例えば、酸反応性のOH基を含有するフェノール重合体材料のノホラツク型)を示す記号(第2図の凡例参照)が記され、上側シート裏面上のカプセルは発色体材料(例えばOVLあるいはMGL)の液体溶液の含有を示す記号で記されている。しかしながら、所望ならばそのカプセルが液体溶液である重合体材料を含有してよく、しかも下側シートの上表面に発色体材料をばらばらの形状で塗布してよい。保持材料と関連した種々の成分よりなる構成配置の代表群が第2図のI乃至XV図に示されている。

一般には上記のごとく、スラリ水溶液によつて作られたこれらのカプセルはそのスラリに適當な被覆硬度を与えるように添加あるいは除去される多量のビヒクル材料水溶液を用いて保持シートに塗布されうる。もしも必要があればそのスラリに接合材料を添加してよい。微小な大きさで印刷用液体を含有するカプセルを被覆した紙およびそのカプセルの製造方法は上文で記載済みの米国特許

第2712507号明細書(1955年7月5日特許)に示されている。

印形成成分を单一の保持シート材料にくまなく分布する場合(いわゆる独立ユニット)では、下記の技術あるいは方法が有用であることがわかつた:即ち

液体溶剤または印形成性成分の1つあるいはそれ以上のいずれかを保持物表面に配置して、しかもその系の残りの成分をその保持物内部に配置する第2図のVb乃至Vd図ではその保持シート中に分散すべき成分をその取付物(furnish)に塗布してからその取付物をフアドリニア(Fourdrinier)の網上に通すことによりこの構成物が得られうる。形成したシートを乾燥後、残りの必要成分(1つあるいはそれ以上)をそのシートに被覆しうる。第2図のVII, IXおよびXIII図では種々の成分を別々にあるいは同時にその保持物上に被覆しうる。第2図のVIII, X, XIおよびXV図ではVb乃至Vd図について上文に略述した方法に従つてその保持シート内部にその種々の成分を分散させる。

湿つた一巻の印刷用紙がフアドリニア製紙機械の網目スクリーン上にあつて、カプセルを含有するスラリを塗布する点でその用紙が有するバルブの自由度および水の含量にもとづく深さにその用紙を沈めてそれらのカプセルを含有するスラリをその用紙に塗布しうる。

製紙バイブ取付物を製紙機械の網目スクリーンに入れる前にそれらのカプセルを直接その取付物に入れるうる、したがつてそれらのカプセルはシートの厚さのいたるところに現れうる(第2図のVIII, X, XI, XIIおよびXV図を参照せよ)。

例えばVIIIおよびXV図のカプセルの液体内容物はこの型の記録ユニットの乾いた重合体材料成分と接触すべきであるから、カプセルの量、含有液体の量および液体が乾いた粒子と接触する有効性については詳しくは所望の構成および所望の実行基準に適合するよう選ばるべきである。如何なる場所にその液体があろうとあるいは液体が如何にして含有されようと同一の基準が満足されるべきである。

本発明の本質は圧力裂開可能材料よりなる連続膜中に液体小滴が不連続の乳濁小滴相として保持されうるごとき隔離液体小滴の存在であつて、単にカプセルによつてその小滴が隔離されることではない。書写あるいは印刷の圧力によつて放出されるごとき膜による小滴の保持については米国特

許第2299694号(1942年10月20日特許)および2374862号明細書(1945年5月1日特許)にそれぞれ記載の公知の方法があり、しかもそれは記録シートに塗布する重合体膜材料溶液にその油の小滴を分散させて乾燥することによつてなされる。この塗布に関して液体小滴の隔離に言お上ばする本明細書のいかなる記載もその液体が充分に不透性でカプセルに保持される以外、カプセルと全く等しいこの連続の膜構成を包含し、しかもその液体小滴が製紙機械取付物中に分散される粒子として取扱れうる。即ち第2図の各図では丸が保持シート上あるいは内部にある小滴を示すが、その示すものは、カプセル構成のみならず圧力を受ける領域で局所的放出をなす多量の小滴を保持する膜をも意味する。

第2図のIa図では2枚のシートユニットに配置された印形成成分の相対的関係が示され、しかもその小滴を受取るシートには水に不溶で、シートを製造するときに紙のシートに分散させうる両成分の固体粒子を埋込んである。その隔離溶剤が下側シートの紙の繊維中に浸透して下側シート中に配置された個々の色形成成分を共通に溶解するにたる量のその溶剤を小滴として上側シートの下面に塗布する。

水に不溶の粒子状重合体材料よりなる分散物を製造するには、揮発性溶剤中にその材料を含有する溶液をその2倍量の水に注入して、通気によりその揮発性溶剤が吹きとばされている間中攪拌する。こうしてその重合体材料よりなる水性コロイド分散物のスラリが残り、そのスラリを紙に塗布して表面残留物を残させうるあるいは製紙機械のサイジング台(size-Press station)でローラーを用いて紙に塗布しうる。重合体一感応シートを製造するもう1つの方法では水、好ましくは少量のケイ酸ナトリウムのごとき分散剤を用いて、その水に不溶な重合体をボールミル中で所望の大きさの粒子に粉碎する。もしも親水性の接合剤材料をフェノール性材料とともに粉碎すると、その接合剤自体が分散剤としての作用を果しうる。所望ならばその重合体材料の使用量の4.0重量%以下の量の接合剤材料をボールミルにかけた材料のスラリに添加しうる。このような接合剤とはアラビアゴム、カゼイン、ヒドロキシエチルセルロースおよびラテックス(ステレン-ブタジエン共重合体)を包含する紙被覆接合剤である。印刷のプリシングを防ぐのに所望ならば、フラー土型の油吸着剤を重合体に材料粒子に添加して資

料を表わす形状によつてその吸着剤に移る液体小滴をそのままに保持しておくのに役立ちうる。

発色体あるいは重合体材料を別々に単一シートである紙に塗布するもう1つの方法はその材料の1乃至10%揮発性溶剤溶液に1枚の紙を浸漬することである。明らかにこの方法は各反応体の1つだけに行いうるものである。何故なら別の反応体材料も存在しているとそのシート領域に時ならぬ彩色が結果として現れるからである。1成分を有する乾いたシートに、すでに塗布した成分に非溶剤である溶剤を用いた別の成分溶液をさらに塗布しうる。

この重合体材料をインク組成ビヒクルに溶融して無色の字体を生ずる印刷「インク」を製造しうるから、その材料は発色体材料溶液を塗布することにより記録に感応した記録シートユニットの領域を反応生成色で点印刷するのに用いられうる。

フェノール重合体の場合には、印刷インクは石油溶剤と7.5重量%以下のフェノール重合体材料とからなり印刷目的に適する粘度を有するように製造されうる。

特定の色反応体を指定せずそれ自体が特定の構成例を指定している第2図の全図では、その記録材料の製造後の形態が通常の被覆印刷紙原料とはほとんど区別できること、その通常の彩色が下側シート原料の彩色であることおよび粒子を包含する時には感応材料がその粒子の大きさに比して充分に小さくて観察しえないが互いに充分に接近していて良好な記録表面を提供するかあるいはその記録が記録のない表面に対してはつきりと感じられることから、その表示が強調した形態であることが理解されるはずである。用いる成分の相対量は記録資料が適當な明白さを有し、もつとも使い易くしかも経済的な量である。記録資料の解像度はとくに粒子の大きさ、粒子の分布および分量、液体溶剤の移動、化学反応効率および他の因子によつて定まり、それらの全部が当業者によつて経験的に研究されうる事柄であつて、しかもそれが印形成圧力によつて、好ましくは膜壁を有する印形成圧力裂開可能カプセルに液体小滴として隔離されるかさもなければ連続した印形成圧力裂開可能膜中に不連続相として隔離されている共通液体溶剤と通常は固体である2つの成分とよりなる溶液を生じせしめる方法を1部包含する本発明の原理を決定するものではない。

第2図のI乃至IV図に示されるごとく、上側シート下面に1つあるいはそれ以上の成分を必要と

する多シートユニットの材料成分の配置では下側シートの未被覆下表面に共同反応体材料を塗布すると、その材料は記録資料のもう1つの転写を提供する積重ねた3つあるいはそれ以上のシートの中間シートとして役だちうる。即ち第2図のI図で、下側シート下表面に溶剤を含有するカプセルを被覆すると、その下側シートは第2の下側シートの上表面と作用する放出溶剤を運びうる、等々。このことについては、その中間シートの下面と第2の下側シートの感応材料との間の作用のレスポンスがいろいろであります、その原因は本図面で示されしかも本明細書に記載の本発明に属するいろいろな種類に応じた第2シート下面および第3シート上面の成分材料選択あるいは成分の物理的配置の計画的相違にもとづくものである。

下記の実施例でさらに本発明を例示する：

実施例 I

好ましき本実施例は塩基性発色体材料を溶剤に溶かし、その両者をマイクロカプセル化して保持シートに配置し、しかもそのカプセルを保持するそのシートにならんで接する第2の保持シートに酸性重合体材料を配置した「転写」あるいは「一対」系と名づけた本発明の形態に属する。

発色体材料を含有するシートの製造

本実施例では、発色体材料はOVLであり、溶剤は2重量部の塩素化ジフェニル（アロクロル（Aroclor）1242）および390乃至496以下の沸点範囲を有する石油溶剤（シェル・ジスパーソル（Shell Dispersol））1重量部よりなる。次に下記の方法でOVLの3%溶液をマイクロカプセル化する：

- a 乳化：ポリビニルメチルエーテル無水マレイノ酸共重合体の1重量%水溶液53グラム、水30グラムおよび11%のゼラチン水性ゾル113.7グラムをワーリング・ブレンダー（Waring Blender）に秤りとる。そのブレンダーを低速で運転しながら200グラムのOVL溶液（内部相）を添加して、分散した内部相の粒子の大きさが約5ミクロンあるいはそれ以下になるまでそのブレンダーを操作する。
- b コアセルベーション：内部相—ゼラチンゾル乳濁液aを攪拌しながらそれに11%のアラビアゴム水性ゾル75.8グラムをゆつくり添加する。充分な攪拌の後、そのブレンダーの内容物を容器に移しかえて、55℃の温度で600グラムの水を添加して希釈する。次に水酸化ナトリウムを添加してそのpHを約9.0に合せる。

14%の酢酸水溶液を添加してpHが4.6に達するまでそのpHを毎分0.1pH単位の速度で低下させると、液体コアセルベート壁が析出して分散した内部相の周囲に沈積する。

- c 硬化：カプセル化を完成させて後、その系を10℃に冷却して、そのコアセルベート壁をゲル化し、さらに25%のグルタルアルデヒド溶液6.5ミリリットルを添加して、90分間攪拌する。次にこうして製造されたカプセルを保持シート（転写シート）に被覆すると、25"×38"のシート500枚にあたる1連につき4ポンドの乾いた被覆が得られる。

重合体材料を有するシートの製造

重合体材料を下記の方法で製造する：

パラフェニルフェノール170グラム（1モル）、37%のホルムアルデヒド水溶液65グラム、濃塩酸（37%）10cc無水シユウ酸1グラムおよび水40ccを樹脂製造用のかまに加えて8乃至1.2時間水の沸点で還流して後、反応の塊を冷却してその水の層をデカンテーションする。次にその樹脂の塊をそのフラスコの温度が120乃至130℃に達するまで減圧（ベンチアスピレーター）下で蒸留する。真空蒸留後その樹脂の塊をステンレススチール製のバットに流し込んで冷却する。その樹脂の4%キシレン溶液に第2の保持シート（受けのシート）を浸漬して、その重合体を含浸させて乾燥する。

カプセルを被覆した保持シートと重合体を含浸したシートとをならべて接合させて、そのマイクロカプセルを含有するシートの未被覆側に圧力的1筆を加えると、重合体を保持する保持シート上に鮮明な青色の印を生ずる。

実施例 I a:

実施例Iと異なり本実施例では本発明中重合体がばらばらの形態で受けのシート上にあつてその保持表面を被覆するときもので、実施例Iに記載の浸漬工程よりなる含浸とは対照的な場合を例示する。マイクロカプセル、発色体材料溶液および転写シート上へのそのカプセルの被覆の製造法は実施例Iと同じであつて重合体の製造法もまた同じである。下記の方法で受けのシートに重合体材料を被覆する：

実施例Iの重合体5グラム、アラビアゴム1.5グラムおよび水43.5グラムを約8時間ボールミルにかけて、粒子の大きさを5ミクロン以下にする。次に得られた水性分散物を受けのシートの1つの面に被覆する。実施例Iと同様にしてシート

表面を接触させて圧力をかけると、受けのシート上に鮮明な青色の印を生ずる。

実施例 I b :

本実施例では本発明中重合体材料が保持シート中に粒子状で存在するがそのシートのいたるところで実質的に均等な分布をなす場合を例示する。

マイクロカプセル、発色体材料溶液および転写シート上への被覆の製造は実施例 I と同様に行われ、重合体の製造もまた同様である。下記の方法でその重合体を受けのシートに分散させる：

実施例 I a の分散物にバルブと固体の重合体の比が 5 対 1 になるのに充分なる量のバルブを添加して、次にそれを希釈して最終の固体の含量を 0.5 % にしたものをおアドリニアの網上に通してシートを形成する。こうして形成されたシートをマイクロカプセル被覆シートのカプセル側と接触させて圧力を加えると重合体を保持するシート上に青色の印が形成される。

実施例 II :

下記の実施例では本発明中重合体が p-シクロヘキシルフェノール-ホルムアルデヒド縮合生成物である場合を例示する。

CVL が用いられる発色体材料であり、しかもその CVL 溶液の製造法およびそのマイクロカプセル化法は実施例 I と同様である。保持シートにもまた実施例 I と同様にしてそのマイクロカプセルを被覆する。

重合体を下記のごとく製造する：

p-シクロヘキシルフェノール 176 グラム、37% ホルムアルデヒド水溶液 65 グラム、濃塩酸(37%) 10 cc および水 40 cc を樹脂製造用のかまに加えて 8 乃至 12 時間水の沸点で還流して後、反応の塊を冷却して水の層をデカンテーションする。次にこの樹脂の塊をそのフラスコの温度が 120 乃至 130 ℃ に達するまで減圧(ベンチアスピレーター) 下で蒸留する。真空蒸留後その樹脂の塊をステンレススチール製のバットに注いで冷却する。

実施例 I と同様に受けのシートを上記の重合体で処理し、そしてそれら 2 種の保持シート表面をならべて接合させる関係にして、それに圧力を加えると、重合体を保持するシート上に青色の印が形成される。

実施例 II a :

転写シートを実施例 I と同様にして製造する。用いる重合体は p-第三級アミルフェノール-ホルムアルデヒド縮合生成物である。実施例 II の方

法に従い、p-第三級アミルフェノール化合物 1 モルとホルムアルデヒド 8 モルとを用いて上記の重合体を製造する。

実施例 I に記載の方法に従い、そのフェノール-ホルムアルデヒド重合体を用いて受けのシートを製造する。転写シートの未処理側に圧力を加えると受けのシート上に青色の印を生ずる。

実施例 II b :

実施例 I と同様にして転写シートを製造する。

用いる重合体は p-ノニルフェノール-ホルムアルデヒド縮合生成物である。実施例 II の方法に従い、p-ノニルフェノール化合物 1 モルおよびホルムアルデヒド 8 モルを用いて上記の重合体を製造する。

その p-ノニルフェノール-ホルムアルデヒド重合体を用い、実施例 I と同様にして受けのシートを製造する。実施例 II a と同様にして圧力を加えると受けのシート上に青色の印を生ずる。

実施例 III :

本実施例では本発明中フェノール-アセチレン重合体縮合生成物を用いる場合を例示する。

CVL が用いる発色体材料である。

CVL 溶液の製造法およびそのマイクロカプセル化法は実施例 I と同様であり、上記のマイクロカプセルを保持する転写シートをもまた実施例 I に従つて製造する。

フェノール-アセチレン樹脂の製造に用いるフェノールは p-第三級ブチルフェノールであつて、その樹脂の製造法は高温高圧でアセチレンと反応する特定のフェノールを記載の刊公物「Industrial and Engineering Chemistry」1949 年の 73 ページにその大要が記載された方法に従う。

p-第三級ブチルフェノール-アセチレン樹脂の 4% ベンゼン溶液を製造して、さらに受けのシートをその溶液に浸漬してそれに含浸させる。一定の場所に保つたその 2 種類の保持シート上に圧力を加えるとその重合体を保持するシート上に青色の印が形成される。

実施例 III a :

実施例 III の含浸方法に関するもう 1 つの方法は保持シートの 1 つの側を上記の p-第三級ブチルフェノール-アセチレン樹脂の水性分散物で被覆することである。その分散物を下記のごとくに製造する：

樹脂 20 グラム、アラビアゴム 3.5 グラムおよ

び水50グラムを84時間ポールミルにかけて、さらにその分散物をシートに被覆して乾燥する。マイクロカプセル化発色体材料を含有する転写シートにその重合体被覆シートを接触させて、その転写シートに印形成圧力を加えると重合体被覆シートに彩色印を生ずる。

下記の実施例IV乃至VIIIではローフェニルフェノール一ホルムアルデヒド重合体と共に別の発色体材料を用いる。そのいかなる場合でも、その重合体およびその受けのシートを実施例Iの方法に従つて製造する。

実施例 IV :

8'-メトキシBISPが発色体材料であつて、そのBISP化合物4グラムを塩素化ジフェニル(アルクロル1242)100ccに溶解して溶液を製造する。

下記の方法に従つてそのBISP溶液をカプセル化する：

a 乳化：そのBISP溶液80cc、11%のゼラチン水性ゾル80ccおよび11%のアラビアゴム水性ゾル80ccをワーリングブレンダーに入れて、そのpHを6乃至6.5に合せ、さらにそのBISP内部相小滴の大きさが5ミクロンあるいはそれ以下になるまでそのブレンダーを操作するとBISP溶液がゼラチニアラビアゴムのゾル中に乳化する。

b コアセルベーション：工程aの乳濁液をビーカーに移して、さらに一定の攪拌を行いながら水を添加してその乳濁液を1リットルに希釈する。次に米国特許第2800458号(1957年7月23日特許)明細書にその大要が記載されている通りの光学試験によつてコアセルベーションの完了が指示されるまで10%の酢酸水溶液を添加してその塊りのpHを徐々に低下させる。

c 硬化工程：次にその塊りを10℃まで冷却して、その温度に1時間放置する。次に25%グルタルアルデヒド溶液5ccを添加して、その塊り全部を1晩攪拌して使用する。

次にこのようにして製造されたカプセルを実施例Iの方法に従つて転写シートに被覆する。相接して配置した転写および受けのシートに圧力を加えると褐色の印を生ずる。

実施例 V :

全成分は発色体材料がN-ベンゾイルアウルアミンであること以外は実施例IVと同じものであつて、その発色体材料を塩素化ジフェニル(アロク

ロル1242)および316乃至358°Fの沸点範囲の石油留出物(シェル360)の2対1体積比のものに溶解して1%N-ベンゾイルアウルアミン溶液を得る。発色体材料としてN-ベンゾイルアウルアミンを含有する記録ユニット系では、圧力を加えると緑一青色の印を生ずる。

実施例 VI :

全材料および全方法は発色体材料がロージフェニルアミノスチリールキノリンであること以外は実施例IVと同じである。その発色体材料2グラムを、その2%溶液を得るためにたる等体積部の塩素化ジフェニルおよび石油留出物(316乃至358°Fの沸点範囲)に溶解する。本実施例の発色体材料を用いる記録ユニットでは、通常の方法で圧力を加えると赤一褐色の印が得られる。

実施例 VII :

全材料および全方法は発色体材料が塩素化ジフェニルおよび石油留出物(385乃至496°Fの沸点範囲)の2対1の重量比の混合物中に3重量%のN-(2,5-ジクロロフェニル)ロイカウルアミンを含有する溶液であること以外は実施例IVと同じである。本発色体材料を含有する記録ユニットでは通常の方法で圧力を加えるとまたしても青色の印を生ずる。

実施例 VIII :

本実施例の材料および方法は発色体材料が塩素化ジフェニルおよび石油留出物(385乃至496°Fの沸点範囲)の2対1重量比の混合物に3%のミックラーヒドロールを含有するものであること以外は実施例IVと同じである。

実施例 IX :

部分的に加水分解したエチレン-無水マレイン酸共重合体(モンサント(Monsanto)DX-843-81)5グラム、エトセル(ヘルクルスパウダー・カンパニー(Hercules Powder Company)、エチルセルロース、N14型、14.1%エトキシル)1.5グラムおよび四塩化炭素44.25グラムを混合してその共重合体の四塩化炭素分散物を得る。ステレン-無水マレイン酸共重合体、ビニルメチルエーテル-無水マレイン酸共重合体およびカルボキシポリメチレンはエチレン-無水マレイン酸共重合体にかわる有用な代用品であるが反応物質としては有用でない。

その分散物を保持シート(受けのシート)の表面に被覆する。上記の受けのシートおよびベンゾイルアウルアミンを用いて被覆した転写シートよりなる記録ユニットでは圧力を加えると緑一青色

の印が得られる。

実施例 X :

実施例 IX の受けのシートおよび N-(2,5-ジクロロフェニル)ロイカウルアミンのマイクロカプセルを保持する転写シートよりなる記録ユニットでは圧力を加えると青色の印が得られる。

実施例 XI :

実施例 IX の受けのシートおよび OVL のマイクロカプセルを保持する転写シートよりなる記録ユニットでは圧力を加えると青色の印が得られる。

実施例 XII :

実施例 IX の受けのシートおよびミツクラーヒドロールのマイクロカプセルを保持する転写シートよりなる記録ユニットでは圧力を加えると青色の印が得られる。

実施例 XIII :

本実施例ではいくつかの成分を保持シート上に配置した第2図のVa図のごとき独立シートにつき記載する。発色体材料は塩素化ジフェニル(アロクロル1221)中に3%のOVLを含有するもので、発色体溶液を提供する。この溶液を実施例IVに記載の方法に従つてカプセル化する。重合体材料はp-フェニルフェノール-ホルムアルデヒド重合体である。

その重合体を実施例Iに従つて分散物とする。

次にカプセルおよび重合体の分散物を混合物として、保持シート上に被覆して乾燥する。

その保持シートに圧力を加えると圧力パターンに応じてその被覆表面上に印を生ずる。

実施例 XIV :

本実施例では第2図のVb, VcおよびVd図に記載されるごとく系の1つあるいはそれ以上の成分が保持物にくまなく分散され、しかも残りの成分がその表面上に被覆されている構成物につき記載する。

発色体材料がシートの本体中にあるば、その材料を水を溶剤とした繊維の取付物の一部としてフアドリニアの網に塗布する、しかも同一の方法が重合体材料をそのシートの本体に導入するのに用いられる。発色体材料としてOVLを、紙の全被覆物含量に基いて0.05乃至0.25重量%の範囲内の量使用し、しかも酸性重合体としてp-フェニルフェノール、ホルムアルデヒド縮合生成物を、紙の全被覆物含量に基いて0.25乃至2.5重量%の範囲内の量使用する。粒子あるいはカプセルの水性分散物を用い通常の方法で上面被覆を行う。溶剤は塩素化ジフェニル(アロクロル1242)

である。その保持シートに圧力を加えると、圧力のパターンに応じた印を生ずる。

実施例 XV :

本実施例では系のいくつかの成分が保持シートにくまなく分散されている構成物(第2図のX, XおよびXI図)につき例示する。

発色体材料はOVLを、紙の全被覆物含量に基づいて0.05乃至0.25重量%の範囲内の量使用し、溶剤は塩素化ジフェニル(アロクロル1221)でありしかも重合体材料はp-フェニルフェノール・ホルムアルデヒド縮合生成物を、紙の全被覆物含量に基づいて0.25乃至2.5重量%の範囲内の量使用する。その重合体材料を実施例IVの方法に従つてカプセル化する。このカプセルに内包された溶液中、発色体材料は1乃至10重量%および重合体材料は10乃至50重量%の組成を有する。完成したシートに圧力を加えると圧力パターンに応じた印を生ずる。

そのいくつかの成分を水中に分散して、「取付物」を用いてフアドリニアの網に塗布する。

実施例 XVI :

本実施例では第2図のVI図に示されるごとく系のいくつかの成分が保持物上に被覆され、しかもそのいくつかの成分が重合体材料よりなる連続膜内部に分布している独立ユニットにつき例示する。

発色体材料であるOVLを塩素化ジフェニル(アロクロル1221)に溶解して次にカプセルをバット上で乾燥して流動性粉末を製造する以外は実施例Iに従つてカプセル化する。重合体材料はp-フェニルフェノール・ホルムアルデヒド縮合生成物である。重合体材料のキシレン溶液を製造して、それに乾いた粉末状カプセル生成物を分散させる。次にその分散物を保持シート材料に被覆して乾燥する。その被覆シートに圧力を加えると圧力のパターンに応じた印を生ずる。

その選択される重合体材料は膜形成の性質を有してよく、それにより連続膜を用いる当然の結果として記録資料の高い解像度が得られる。

一般に、印形成の点では重合体材料が印形成反応の生成に伴つて生ずる膜として存在するであろう。その重合体が膜の形態で存在するといふつの利点が提供される; 即ちその利点とは印形成がなされた領域を取囲んでいて研磨作用によつても印の消失を実質的に減少せしめる保護膜を有することである。加うるに好ましい材料、即ちフェノール重合体の場合では、大気の水分による脱色は

その重合体の水に対する不溶性によつて妨げられる。

その重合体材料を連続膜としてはじめからその保持シート物上に配置すれば、容易に可容な形態の応対性材料よりなる大きな表面積が得られる。加うるに膜状でその重合体が存在すれば、例えば印刷インク塗布器のごとき現存する塗布装置に対する適応性がきかめて容易に得られる。最後に以前の系と比較してみると、その重合体が基材と大きな親和力を有しているために、その重合体ではアタブルギットのごとき粉末状材料の被覆によつて生ずるいわゆる「ピッキング(Picking)」問題が実質的に減少する。

ある条件下では発色体材料が重合体材料と反応して種々の色合を生ずる化合物の混合物であることは望ましいことであろうし、このような色合いを混合すれば複雑な視覚効果が得られよう。例えば青色を生ずる化合物と赤色を生ずる化合物との混合物は視覚的に組合さつて暗黒に近い濃紫色が得られよう。経済的な理由あるいは反応特性によ

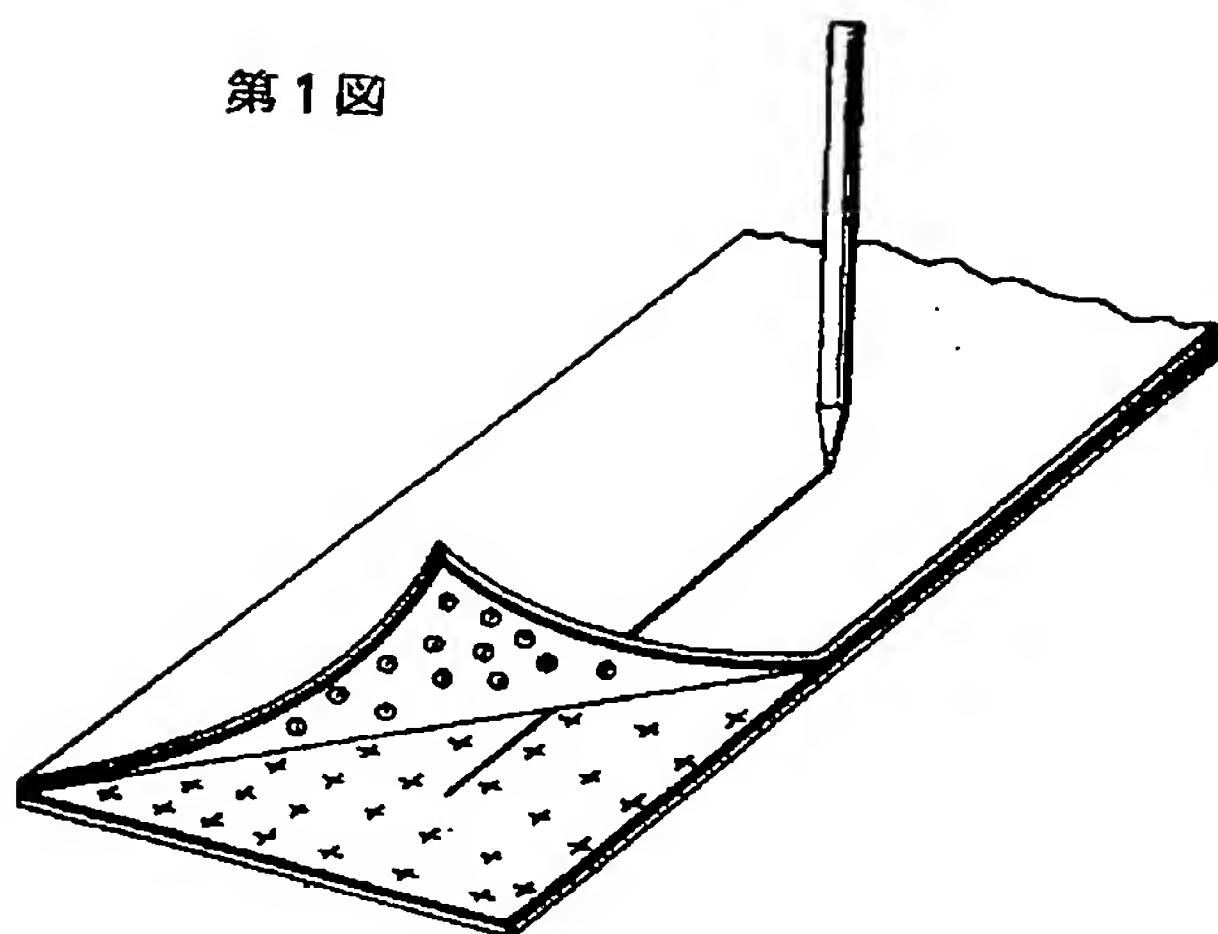
り、重合体成分を混合するのも望ましいであろう。即ちすでに記載されたフェノール重合体の混合物を発色体材料の1つあるいはそれ以上と共に用いて所望の最終生成物が得られうる。

すでに記載された本発明はただ1対の反応体化合物を用いることにあるいは单一および二重のシート系にも限定されるものではなくて、あるシートにある色の印を形成しうるし、しかもその下のシートに同一の印の配置が同一あるいは異なる色で得られうることが明らかとなる。

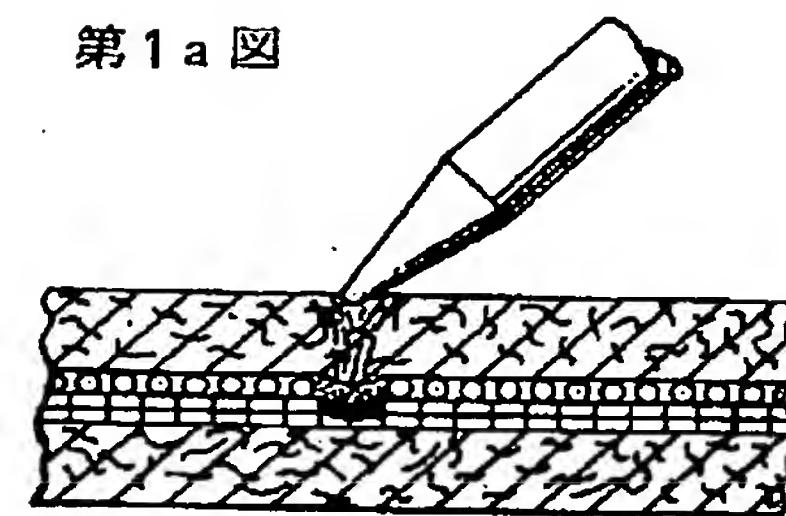
特許請求の範囲

1 隣接して並置されているが相互に別れ別れになつて着色印形成性成分を支持するシート材料および圧力放出可能な液状の、前記着色印形成性成分のうちの少なくとも一つの溶剤による圧力感受性記録ユニットにおいて、前記シート材料が着色印形成性成分として発色体材料と発色体材料に反応性の重合体材料とを支持し、前記両成分が共に圧力放出可能な液状溶剤に可溶性であることを特徴とする圧力感受性記録ユニット。

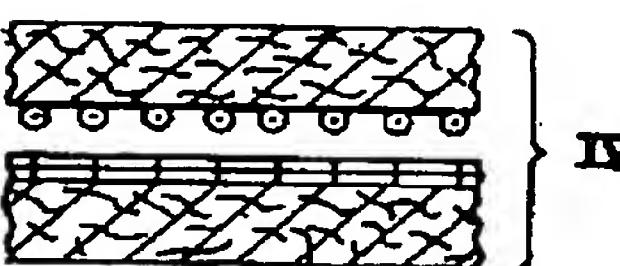
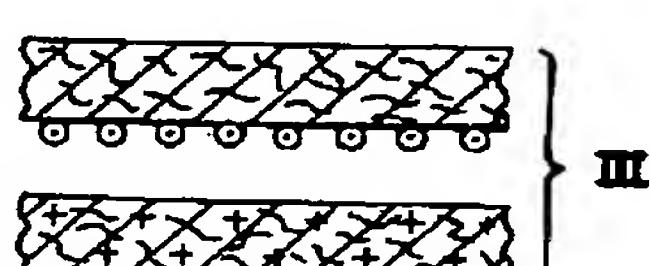
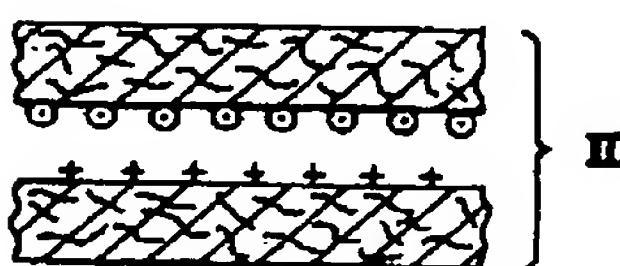
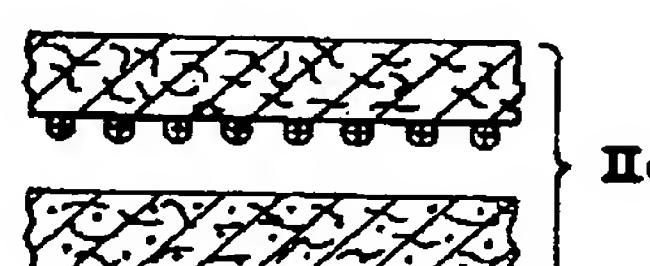
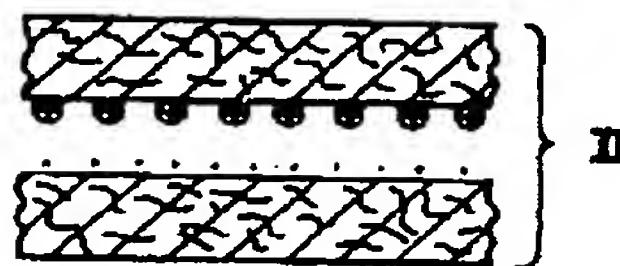
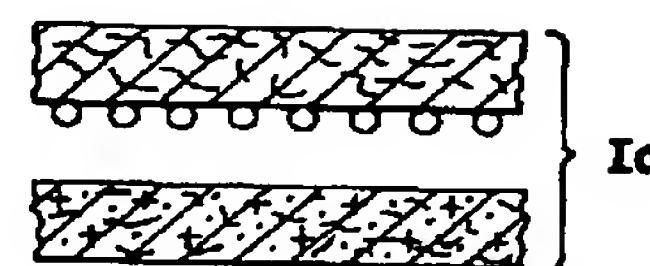
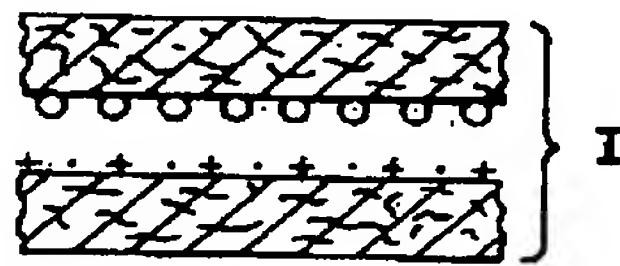
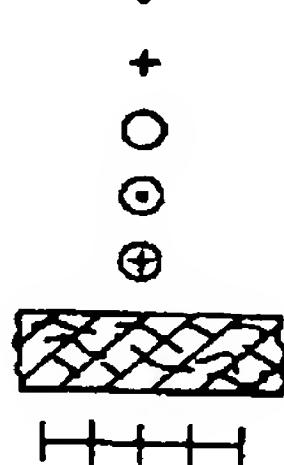
第1図



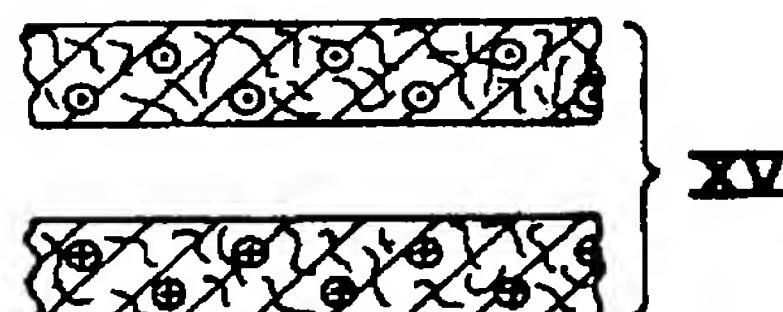
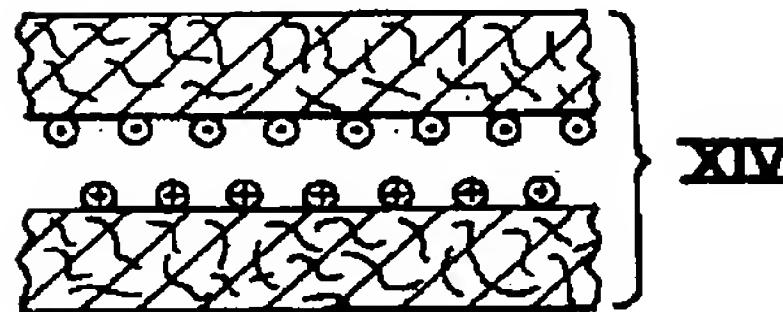
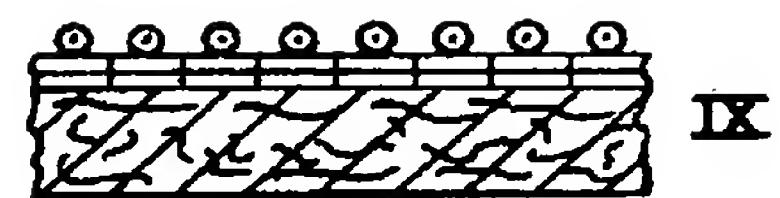
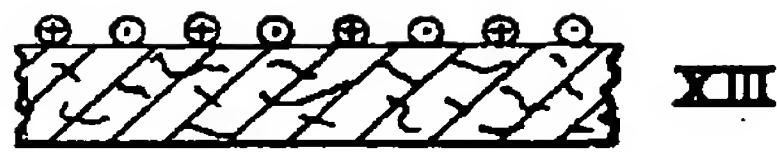
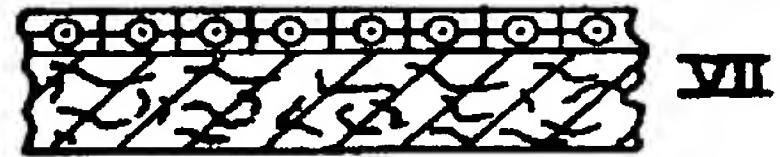
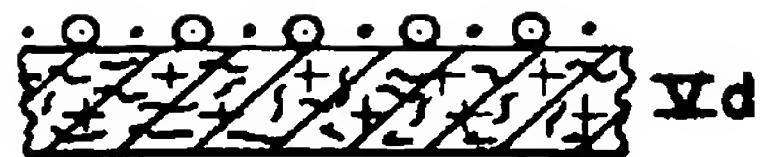
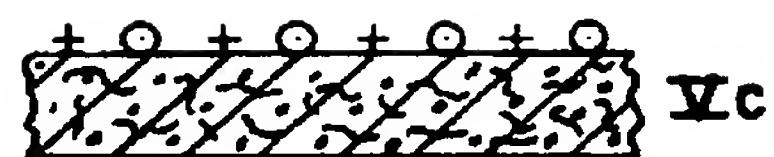
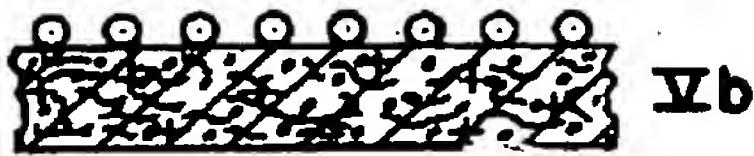
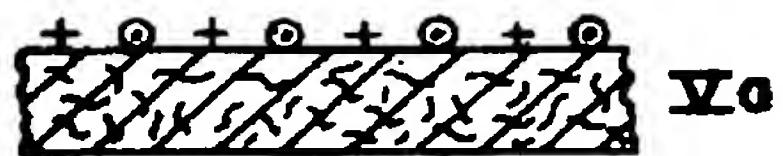
第1a図



第2図



第2図



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.